

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-219711

(43)公開日 平成11年(1999)8月10日

(51) Int.Cl.⁶
 H 01 M 6/16
 10/40
 // A 6 1 N 1/362

識別記号

F I
 H 01 M 6/16
 10/40
 A 6 1 N 1/362

A

審査請求 未請求 請求項の数47 O.L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平10-313255
 (22)出願日 平成10年(1998)11月4日
 (31)優先権主張番号 08/964492
 (32)優先日 1997年11月5日
 (33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 594066785
 ウィルソン グレイトバッヂ リミテッド
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14031、
 クラレンス、ワーリー ドライヴ 10,
 000
 (72)発明者 ホン カン
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14051、
 イースト アムハースト、オデッサ コー
 ト 22
 (72)発明者 エスター エス、タケウチ
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14051、
 イースト アムハースト、サン ラファエ
 ル コート 35
 (74)代理人 弁理士 武石 靖彦 (外2名)

(54)【発明の名称】 アルカリ金属電気化学電池における非水性電解液のためのホスホネート添加剤

(57)【要約】

【課題】 電圧遅延を減少または削除できるアルカリ金属電池を提供することを課題とする。

【解決手段】 上記の課題は、a) アルカリ金属からなるアノード、b) 導電性材料からなる固体カソード、c) アノードおよびカソードを活性化する非水性電解液からなる電圧遅延の減少を示しつつ電流パルスを放電できる電気化学電池であって、前記非水性電解液は、i) 第1の溶媒、ii) 第2の溶媒、iii) ホスホネート添加剤、およびiv) アルカリ金属塩から成り、前記塩の前記アルカリ金属はアノードを構成する前記アルカリ金属と同一または類似であり、活性化されたアノードおよびカソードは、直前のプレパルス電流よりも著しく大きな振幅の短時間の電流パルスバーストのパルスを少なくとも1個放電でき、前記パルスの1個の末端ポテンシャルから前記パルスの1個の最小ポテンシャルを引いたものが約0.3ボルトより小さくなっている電気化学電池を提供することを特徴とする電気化学電池とすることによって解決される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) アルカリ金属からなるアノード、
 b) 導電性材料からなる固体カソード、
 c) 前記アノードおよび前記カソードを活性化する非水性電解液からなる電圧遅延の減少を示しつつ電流パルスを放電できる電気化学電池であって、前記非水性電解液は、
 i) エステル、エーテルおよびジアルキルカーボネート並びに前記物質の混合物からなる群から選択される第1の溶媒、
 ii) 環状カーボネート、環状エステルおよび環状アミド並びに前記物質の混合物からなる群から選択される第2の溶媒、
 iii) ホスホネート添加剤、および
 iv) そこに溶解されたアルカリ金属塩から成り、前記塩の前記アルカリ金属は前記アノードを構成する前記アルカリ金属と同一または類似であり、活性化された前記アノードおよび前記カソードは、直前のプレパルス電流よりも著しく大きな振幅の短時間の電流パルスバーストのパルスを少なくとも1個放電でき、前記パルスの1個の末端ポテンシャルから前記パルスの1個の最小ポテンシャルを引いたものが約0.3ボルトより小さくなっている電気化学電池を提供することを特徴とする電気化学電池。

【請求項2】 前記ホスホネート添加剤は、一般式($R^1O)P(=O)(OR^2)(R^3)$ (ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は同種または異種であり、水素原子、または1~13個の炭素原子を含む飽和または不飽和の有機原子団である)を有することを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項3】 前記ジアルキルホスホネートは、ジメチルホスホネート、ジエチルホスホネート、ジブロピルホスホネート、ジブチルホスホネート、ジフェニルホスホネート、ジベンジルホスホネート、ジメチルメチルホスホネート、ジエチルメチルホスホネート、ジブロピルメチルホスホネート、ジブチルメチルホスホネート、ジフェニルメチルホスホネート、ジベンジルメチルホスホネート、ジメチルベンジルホスホネート、エチルメチルホスホネート、ジメチルジフェニルメチルホスホネートおよび亜リン酸またはホスホン酸、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項4】 前記ホスホネート添加剤は、約0.001M~約0.20Mの範囲で前記電解液中に存在することを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項5】 前記ホスホネート添加剤はジメチルメチルホスホネートであり、約0.20Mの濃度で前記電解液中に存在することを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項6】 前記ホスホネート添加剤はジベンジルホ

スホネートであり、約0.01Mの濃度で前記電解液中に存在することを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項7】 少なくとも2個のパルスが、前記パルス間に開回路期間を設けて、または開回路期間を設けないで連続して放電されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項8】 前記電流パルスは約23.2mA/cm²であることを特徴とする請求項7に記載の電気化学電池。

【請求項9】 前記第1の溶媒は、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、メチルアセテート、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1-エトキシ、2-メトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルブロピルカーボネートおよびエチルブロピルカーボネート、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項10】 前記第2の溶媒は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、γ-ブチラクトンおよびN-メチル-ピロリジノン、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されたことを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項11】 前記アルカリ金属塩は、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiClO₄、LiAlCl₄、LiGaCl₄、LiC(SO₂CF₃)₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiSCN、LiO₂SCF₂CF₃、LiC₆F₅SO₃、LiO₂CF₃、LiSO₃F、LiB(C₆H₅)₄およびLiCF₃SO₃、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1記載の電気化学電池。

【請求項12】 前記固体カソードは、酸化バナジウム銀、酸化バナジウム銀銅、二酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、フッ化炭素、酸化銅、硫化銅、硫化鉄、二硫化鉄、二硫化チタンおよび酸化バナジウム銅、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項13】 前記アノードはリチウムまたはリチウム-アルミニウム合金から構成されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項14】 前記カソードはカソード活物質を約80~99重量パーセント含むことを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項15】 前記カソードはさらにバインダー材料および導電性添加剤を含むことを特徴とする請求項1に

記載の電気化学電池。

【請求項16】 前記バインダー材料はフッ素樹脂粉末であることを特徴とする請求項15に記載の電気化学電池。

【請求項17】 前記導電性添加剤はチタン、アルミニウム、ニッケルおよびステンレス鋼からなる群から選択される金属粉末、炭素、グラファイト粉末、およびアセチレンブラック、並びに前記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項15に記載の電気化学電池。

【請求項18】 前記カソードは約0～3重量パーセントの炭素、約1～5重量パーセントのフッ素樹脂粉末、および約94重量パーセントのカソード活物質から構成されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項19】 前記電池によって電力が与えられる体内埋め込み型医療装置と関連付けられることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項20】 電圧遅延を減少させながら電流パルスを放電でき、医療装置作動機能のための電流パルスを少なくとも1個必要とする体内埋め込み型医療用装置と組み合わせられる電気化学電池であって、前記電池は、

a) アルカリ金属からなるアノード、
b) 導電性材料からなる固体カソード、および
c) 前記アノードと前記カソードとを活性化する非水性電解液とからなり、前記非水性電解液は、
i) エステル、エーテルおよびジアルキルカーボネート並びに前記物質の混合物からなる群から選択される第1の溶媒、

ii) 環状カーボネート、環状エステルおよび環状アミド並びに前記物質の混合物からなる群から選択される第2の溶媒、

iii) ホスホネート添加剤、および
iv) そこに溶解されるアルカリ金属塩から成り、前記塩の前記アルカリ金属は前記アノードを構成する前記アルカリ金属と同一または類似であり、活性化された前記アノードおよび前記カソードは前記医療装置作動機能のための放電パルスを少なくとも1個放電できる電気化学電池を提供し、前記放電パルスは直前のプレパルス電流よりも著しく大きな振幅の短時間の電流バーストであり、前記パルスの1つの末端ポテンシャルから前記パルスの1つの最小ポテンシャルを引いたものは約0.3ボルトよりも小さいことを特徴とする電池。

【請求項21】 前記ホスホネート添加剤は、一般式 $(R^1O)P(=O)(OR^2)(R^3)$ （ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は同種または異種であり、水素原子、または1～13個の炭素原子を含む飽和または不飽和の有機原子団である）を有することを特徴とする請求項20に記載の電気化学電池。

【請求項22】 前記ジアルキルホスホネートは、ジメチルホスホネート、ジエチルホスホネート、ジプロピル

ホスホネート、ジブチルホスホネート、ジフェニルホスホネート、ジベンジルホスホネート、ジメチルメチルホスホネート、ジエチルメチルホスホネート、ジプロピルメチルホスホネート、ジブチルメチルホスホネート、ジフェニルメチルホスホネート、ジベンジルメチルホスホネート、ジメチルベンジルホスホネート、エチルメチルホスホネート、ジメチルジフェニルメチルホスホネートおよび亜リン酸またはリン酸、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項20に記載の電気化学電池。

【請求項23】 前記ホスホネート添加剤は約0.001M～約0.20Mの範囲で前記電解液中に存在することを特徴とする請求項20に記載の電気化学電池。

【請求項24】 少なくとも2個のパルスが、前記パルス間に開回路期間を設けて、または開回路期間を設けないで連続して放電されることを特徴とする請求項20に記載の電気化学電池。

【請求項25】 非水性電解液で活性化されるパルス放電している電気化学電池における電圧遅延を減少するための方法であって、

a) アルカリ金属からなるアノードを用意する工程、
b) 導電性材料からなる固体カソードを用意する工程、
c) 前記アノードおよび前記カソードと機能的に関連付けられる前記非水性電解液で前記電気化学電池を活性化する工程、および

d) 直前のプレパルスよりも著しく大きな振幅の短時間の電流バーストの電流パルスを少なくとも1個放電できる電池を、前記パルスの1つの末端ポテンシャルから前記パルスの1つの最小ポテンシャルを引いたものが約

0.3ボルトよりも小さくなるように、放電させる工程からなり、前記非水性電解液は、

i) エステル、エーテルおよびジアルキルカーボネート、並びに前記物質の混合物からなる群から選択される第1の溶媒、

ii) 環状カーボネート、環状エステルおよび環状アミド、並びに前記物質の混合物からなる群から選択される第2の溶媒、

iii) ホスホネート添加剤、および

iv) そこに溶解されるアルカリ金属塩から成り、前記塩の前記アルカリ金属は前記アノードを構成する前記アルカリ金属と同一または類似であることを特徴とする方法。

【請求項26】 一般式 $(R^1O)P(=O)(OR^2)(R^3)$ （ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は同種または異種であり、水素原子、または1～13個の炭素原子を含む飽和または不飽和の有機原子団である）を有するジアルキルホスホネートを用意する工程を含むことを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項27】 前記ジアルキルホスホネートは、ジメチルホスホネート、ジエチルホスホネート、ジプロピル

ホスホネート、ジブチルホスホネート、ジフェニルホスホネート、ジベンジルホスホネート、ジメチルメチルホスホネート、ジエチルメチルホスホネート、ジプロピルメチルホスホネート、ジブチルメチルホスホネート、ジフェニルメチルホスホネート、ジベンジルメチルホスホネート、ジメチルベンジルホスホネート、エチルメチルホスホネート、ジメチルジフェニルメチルホスホネートおよび亜リン酸またはリン酸、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項28】 前記ホスホネート添加剤は約0.001M～約0.20Mの範囲で前記電解液中に存在することを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項29】 前記ホスホネート添加剤はジメチルメチルホスホネートであり、約0.20Mの濃度で前記電解液中に存在することを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項30】 前記ホスホネート添加剤はジベンジルホスホネートであり、約0.01Mの濃度で前記電解液中に存在することを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項31】 少なくとも2個のパルスが、前記パルス間に開回路期間を設けて、または開回路期間を設けないで連続して放電されることを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項32】 前記電流パルスは約2.3.2mA/cm²であることを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項33】 前記第1の溶媒は、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、メチルアセテート、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1-エトキシ、2-メトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネートおよびエチルプロピルカーボネート、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項34】 前記第2の溶媒は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 γ -ブチロラクトンおよびN-メチル-ピロリジノン、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されたことを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項35】 前記アルカリ金属塩は、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiClO₄、LiAlCl₄、LiGaCl₄、LiC(SO₂CF₃)₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiSCN、LiO₃SCF₂CF₃、LiC₆F₅SO₃、LiO₂CF₃、LiSO₃F、LiB(C₆H₅)₄および

Li₂CF₃SO₃、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項36】 前記固体カソードは酸化バナジウム銀、酸化バナジウム銀銅、二酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、フッ化炭素、酸化銅、硫化銅、硫化鉄、二硫化鉄、二硫化チタンおよび酸化バナジウム銅、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項25に記載の方法。

10 【請求項37】 前記アノードはリチウムまたはリチウム-アルミニウム合金から構成されることを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項38】 前記カソードはカソード活物質を約80～99重量パーセント含むことを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項39】 前記カソードはさらにバインダー材料および導電性添加剤を含むことを特徴とする請求項25に記載の方法。

20 【請求項40】 前記バインダー材料はフッ素樹脂粉末であることを特徴とする請求項39に記載の方法。

【請求項41】 前記導電性添加剤はチタン、アルミニウム、ニッケルおよびステンレス鋼からなる群から選択される金属粉末、炭素、グラファイト粉末、およびアセチレンブラック、並びに前記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項39に記載の方法。

【請求項42】 前記カソードは約0～3重量パーセントの炭素、約1～5重量パーセントのフッ素樹脂粉末、および約94重量パーセントのカソード活物質から構成されことを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項43】 体内埋め込み型医療装置に前記電池化学電池から電力を供給する工程を含むことを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項44】 非水性電解液で活性化されたパルス放電している電気化学電池における電圧遅延を減少するための方法であって、

a) アルカリ金属からなるアノードを用意する工程、
b) 酸化バナジウム、並びに元素周期律表のIB、IIIB、IIIB、IVB、VIB、VIB、VIBおよびVIIIBからなる群から選択される第2の金属「SM」から構成される混合金属酸化物から成り、前記混合金属酸化物は一般式SM_xV₂O_y (0.30≤x≤2.0および4.5≤y≤6.0) を有するカソードを用意する工程、

c) 前記アノードおよび前記カソードと機能的に関連付けられる前記非水性電解液で前記電気化学電池を活性化する工程、および

d) 直前のプレパルス電流よりも著しく大きな振幅の短時間の電流バーストの電流パルスを少なくとも1個放電できる電池を、前記パルスの1つの末端ポテンシャルか

ら前記パルスの1つの最小ポテンシャルを引いたものが約0.3ボルトよりも小さくなるように、放電させる工程からなり、前記非水性電解液は、

- i) エステル、エーテルおよびジアルキルカーボネート、並びに前記物質の混合物からなる群から選択される第1の溶媒、
- ii) 環状カーボネート、環状エステルおよび環状アミド、並びに前記物質の混合物からなる群から選択される第2の溶媒、
- iii) ホスホネート添加剤、および
- iv) そこに溶解されるアルカリ金属塩から成り、前記塩の前記アルカリ金属は前記アノードを構成する前記アルカリ金属と同一または類似であることを特徴とする方法。

【請求項45】 一般式 $(R^1 O) P (=O) (OR^2) (R^3)$ (ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は同種または異種であり、水素原子、または1～13個の炭素原子を含む飽和または不飽和の有機原子団である) を有するジアルキルホスホネートを用意する工程を含むことを特徴とする請求項44に記載の方法。

【請求項46】 前記ジアルキルホスホネートは、ジメチルホスホネート、ジエチルホスホネート、ジプロピルホスホネート、ジブチルホスホネート、ジフェニルホスホネート、ジベンジルホスホネート、ジメチルメチルホスホネート、ジエチルメチルホスホネート、ジプロピルメチルホスホネート、ジブチルメチルホスホネート、ジフェニルメチルホスホネート、ジベンジルメチルホスホネート、ジメチルベンジルホスホネート、エチルメチルホスホネート、ジメチルジフェニルメチルホスホネートおよび亜リン酸またはリン酸、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項44に記載の方法。

【請求項47】 前記ホスホネート添加剤は約0.001M～約0.20Mの範囲で前記電解液中に存在することを特徴とする請求項44に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルカリ金属電気化学電池に関する。さらに詳しくは、本発明は、減少した電圧遅延または感知できない電圧遅延を伴う電流パルス放電に好適なアルカリ金属電池に関する。さらに詳細には、本発明は、電流パルス放電における電圧遅延を減少および/または削除することを目的として、特定の添加剤を含む電解液で活性化されたリチウム電気化学電池に関する。電圧遅延はアルカリ金属/遷移金属酸化物電池、特にリチウム/酸化バナジウム銀電池において一般的に生じる現象であり、その容量の40～70%が損失して電流パルス放電実施に置かれる。本発明によると、このような化学構成を活性化する電解液に好適な添加剤はホスホネート化合物 (phosphonate compound) である。

ホスファイト化合物 (phosphite compound (亜リン酸エステル化合物)) はホスホネート化合物の別名であり、これでもよい。

【0002】 短時間パルスやパルストレインの実施中に電圧遅延を起こさない電池の電圧応答には、独特の特徴がある。まず、電池ポテンシャルはパルスの実施中に終始減少していく、パルスの終期には最小になり、第二に、一連のパルスにおける第1パルスの最小ポテンシャルは最後のパルスの最小ポテンシャルよりも高くなる。

【0003】 一方、短時間パルスやパルストレインの実施中に電圧遅延を起こす電池の電圧応答は、次の二形式の一方または両方をとる。一方の形式は、第1パルスの先頭のエッジポテンシャルは第1パルスの最後のエッジポテンシャルよりも低い。換言すると、第1パルス適用直後の電圧は第1パルス除去直前の電圧よりも低い。電圧遅延の第二の形態は、第1パルスの最小ポテンシャルが一連のパルスが実施されたときの最後のパルスの最小ポテンシャルよりも低くなることである。

【0004】 短時間のパルスの実施中における電池ポテンシャルの最初の落ち込みは、電池の抵抗、すなわちカソード-電解液インターフェースおよびアノード-電解液インターフェースに起因する抵抗、並びに減極に起因する抵抗の影響である。電圧遅延がないと、アノードおよび/またはカソード上の不動態化されたフィルムに起因する抵抗は無視できる。しかしながら、アルカリ金属、特にリチウム金属アノード、およびリチウム・インターフェース・カーボン・アノードにとって、有機電解液に対する比較的低いポテンシャルおよび比較的高い反応性のために、表面フィルムの形成は回避できない。すなわち、理想的なアノード表面フィルムは電気的に絶縁しており、イオン導電性であるべきである。多くのアルカリ金属、特にリチウム電気化学系は、第1の要求を満たすけれども、第2の要求は達成するのが困難である。

電圧遅延の場合、これらのフィルムの抵抗は無視できず、結果として、この表面層の形成に起因して電池内にインピーダンスが発生して、しばしば放電電圧や電池容量を減少させることになる。換言すると、電圧遅延を除いて、パルス放電状態におけるバックグラウンド電圧と最低電圧との間のポテンシャルの落ち込みは、電池の導電性、すなわちカソード、アノード、電解液および表面フィルムの導電性の指標であり、パルストレインの実施中における電池ポテンシャルの緩やかな減少は、電極および電解液の減極に起因する。

【0005】 すなわち電圧遅延の存在は、体内埋込み型ペースメーカーや心臓細動除去器などの医療装置のような装置への影響の点で、電流パルス放電状態に置かれたアルカリ金属/混合金属酸化物電池の望ましくない特徴である。電圧遅延は、電池とこの電池によってパルス放電状態で電力が供給される装置の両者の実効性および

40

50

50

適切な機能さえも制限するので望ましくない。

【0006】

【従来の技術】上記問題に対する公知の解決方法としては、電解液を二酸化炭素CO₂で飽和することである。サイクル効率はリチウムアノードがCO₂で飽和された電解液で活性化された二次電池系において顕著に改良された (V. R. Koch and S. B. Brummer, *Electrochimica Acta*, 1978, 23, 55-62; Ebner 等の米国特許第4853304号; D. Aurbach, Y. Gofer, M. Ben-Zion and P. Aped, *J. Electroanal.* 1992, 339, 451-471)。タケウチ等の米国特許第5569558号は、リチウム/酸化バナジウム銀電池などの混合遷移金属酸化物カソードを有する一次電池における電圧遅延の存在を軽減するためのCO₂飽和電解液の使用に関する。同一の効果はリチウム・インターラート・カーボン・アノード二次電池についても知られている (D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid, Y. Carmeli, M. Baba and H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.* 1994, 141, 603-611)。二酸化硫黄(SO₂)も再充填可能なリチウムイオン電池における充電放電サイクルを改良する他の添加剤であることが報告されている (Y. Ein-Eli, S. R. Thomas and V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143, L195-L197)。

【0007】CO₂およびSO₂は電池の放電特性を改良できるが、それらの使用は限定される。電解液添加剤としてのCO₂およびSO₂の両者に関する問題は、それらは室温で気体状態であるため、扱いにくいということである。また、CO₂の溶解濃度を制御することは困難である。最良の結果は、50 psigまでの圧力で達成されるが、これはこの添加剤の実用性をさらに減少させている。

【0008】二酸化炭素および二酸化硫黄の代わりに、本発明は、アルカリ金属電気化学電池の電解液に有機のホスホネート(phosphonate)またはホスファイト(phosphate)添加剤を使用するものであり、これによってアノード表面フィルムを有利に改良する。ここではホスホネート添加剤は有機のモノアルキルアルキルまたはジアルキルアルキルのホスホネート化合物または亜リン酸(phosphorous acid) (ホスフィン酸(phosphonic acid))として定義され、これは通常使用される有機非プロトン溶媒(organic aprotic solvent)を含む共同溶媒として用意される。有機ホスファイト添加剤は濃縮相状態になっていて、これによって電解液調製において扱い易くなっている。活性化電解液における共同溶媒として使用する場合、ホスホネート添加剤はアルカリ金属アノードと相互作用してその上にイオン導電性表面保護層を形成する。導電性表面層はアルカリ金属電気化学電池の放電特性を改良し、そのような電池の高電流パルス放電における電圧遅延を最小化または削除する。ホスホネート化合物はしばしば命名法においてホスファイト化合物と呼ばれる。この2つの名前が明細書において同様に使用され

る。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、ホスホネート添加剤類、好ましくはモノアルキルアルキルもしくはジアルキルアルキルのホスホネート化合物(mono-alkyl alkyl or dialkylalkyl phosphonate compound)または亜リン酸(phosphorous acid) (ホスフィン酸(phosphonic acid))を、電池の活性化非水性電解液における共同溶媒として使用することによって、アルカリ金属電気化学電池、特に一次リチウム電気化学電池のパルス放電特性を改良することである。リチウムに対するホスホネートグループの高い還元ポテンシャルに起因して、ホスホネート添加剤は他の電解液共同溶媒または溶質と効率的に競合してリチウムアノードと反応する。ホスホネート還元生成物であるリチウムホスホネートまたはリチウム塩は主反応生成物であると考えられる。このようなリチウム塩はアノード表面に沈殿してその上にイオン導電性保護フィルムを形成するものと考えられる。結果として、アノード表面保護層の化学組成および形態は変化して、これは電池の放電特性に有利になると考えられる。

【0010】このようにして作製された電池では、電流パルス放電使用における電圧遅延は減少したり感知できない。さらに本発明は、少なくとも1種類のホスホネート添加剤をリチウム/酸化バナジウム銀電気化学電池の電解液にパルス放電使用中の電圧遅延を減少および/または削除するために導入することを示している。アルカリ金属/遷移金属酸化物電気化学系は、比較的低粘度の溶媒と比較的高誘電率の溶媒とからなる電解液で一般に活性化される。電解液の溶質は無機アルカリ金属塩である。この塩のアルカリ金属はアノードのアルカリ金属と同一である。本発明のホスホネート化合物は添加剤として電解液に導入されて、アルカリ金属アノード、特にリチウムアノードと相互作用して、イオン導電性保護アノード表面層を形成して電池の放電特性を改良し、電流パルス放電状態における電圧遅延を最小化または削除する。それ故、本発明は、細動除去器のバッテリーに組み込まれる電気化学系と機能的に関連付けられて高電流パルス放電状態での電圧遅延を減少または削除する新規な電解液を提供する。

【0011】本発明は、次の説明を参考することによって当業者により明らかとなる。

【0012】

【課題を解決するための手段】ここで使用される「パルス」という言葉は、パルスの直前のプレパルス電流よりも著しく大きな振幅の短い電流バーストを意味する。パルストレインは少なくとも2個の電流パルスから構成されるものであり、パルス間に開回路休止をもたせて、または開回路休止をもたせずに比較的短時間で連続的に放電するものである。

【0013】本発明の電気化学電池は、元素周期律表のIA、IIAまたはIIIB属から選択されるアノードを含んでいる。このようなアノードとしては、例えりチウム、ナトリウム、カリウムなど、並びにそれらの合金および金属間化合物、例えはLi-Si、Li-BおよびLi-Si-Bの合金並びに金属間化合物が挙げられる。好ましいアノードはリチウムからなり、さらに好ましいアノードはリチウム合金、特にリチウム-アルミニウム合金からなる。しかしながら、合金中のアルミニウム重量が多くなるほど、電池のエネルギー密度は低くなる。

【0014】アノードの形態は任意であるが、好ましくはアノードはアノード金属からなる薄い金属製のシートまたは箔からなり、好ましくはニッケルからなる金属製アノード集電器にプレスまたは圧延されてアノード構成要素を形成する。本発明の好ましい実施例においては、このアノード構成要素はアノード集電器と同一の材料、すなわち好ましくはニッケルからなる延長タブまたはリードを有しており、これはケースが負極の電気的配置の導電性金属からなる電池ケースに溶接によって接触させて、そこに一体形成されている。また、アノードはボビン型、シリンダーまたはペレットなどの他の形状に形成して、低表面積の電池設計を可能にしてもよい。

【0015】カソードは好ましくは固体材料からなり、カソードでの電気化学反応はアノードからカソードに移動したイオンを、原子状態までまたは分子状態に変換する反応を含んでいる。固体カソード材料は金属、金属酸化物、混合金属酸化物、金属硫化物または炭素質化合物、並びにその組み合わせから構成してもよい。金属酸化物、混合金属酸化物および金属硫化物は、化学付加反応、または混合状態での熱処理、ゾルゲル形成、化学蒸着または水熱合成による種々の金属酸化物、金属硫化物および/または金属元素の親密接触によって形成される。このようにして調製される活物質は、I B、II B、IIIB、IVB、VB、VIB、VIBおよびVIII族の金属、酸化物および硫化物を含んでおり、貴金属および/または他の酸化物および硫化物が挙げられる。

【0016】ある好ましい混合金属酸化物は一般式 $SM_xV_2O_y$ を有している。ここで、SMは元素周期律表のI B～VII BおよびVIII族から選択される金属である。ここで、xは約0.30～2.0であり、yは約4.5～6.0である。次のもに限定されるわけではないが、例えは実施例としてのカソード活物質は一般式 $Ag_xV_2O_y$ を有する酸化バナジウム銀(SVO)からなる。このSVOは幾つかある相のうちの何れであってもよい。このSVOの相としては、例えは、一般式中において、x=0.35およびy=5.8を有する β 相の酸化バナジウム銀、一般式中においてx=0.74およびy=5.37を有する γ 相酸化バナジウム

銀、および一般式中においてx=1.0およびy=5.5を有する ϵ 相酸化バナジウム銀、並びにその相の混合物であってもよい。そのようなカソード活物質のより詳細な説明は、Liang等の米国特許第4310609号を参照することができる。なお、上記米国特許は本発明の出願人に譲り受けられており、ここに参照として組み込まれる。

【0017】他の好適な複合カソード活物質としては、 V_2O_z (z≤5)が挙げられる。この V_2O_z は銀(I)、銀(II)または銀(IV)の何れかの酸化状態にある銀を含む Ag_xO と、銅(II)、銅(IV)または銅(IV)のいづれかの酸化状態にある銅を含む CuO とが結び付けられて、一般式 $Cu_xAg_yV_2O_z$ (CSVO)を有する混合金属酸化物を提供する。すなわち、この複合カソード活物質は、金属酸化物-金属酸化物-金属酸化物、金属-金属酸化物-金属酸化物または金属-金属-金属酸化物として記載され得るものであり、 $Cu_xAg_yV_2O_z$ で見出される材料組成の範囲は、好ましくは約0.01≤x≤1.0、約0.01≤20 y≤1.0、および約5.01≤z≤6.5である。CSVOの一般的な形態は、 $Cu_{0.16}Ag_{0.61}V_2O_5$ (z=約5.5)および $Cu_{0.5}Ag_{0.5}V_2O_5$ (z=約5.75)である。酸素含有量はzで表されるが、CSVO中の酸素の正確な化学量論比率は、カソード材料が空気や酸素などの酸化雰囲気中で調製されるのか、またはアルゴン、窒素およびヘリウムなどの不活性雰囲気中で調製されるのかに依存して変わり得る。このカソード活物質に関するより詳細な説明は、タケウチ等の米国特許第5472810号およびタケウチ等の米国特許第5516340号を参照することができる。なお、上記米国特許の何れも本発明の出願人に譲り受けられており、ここに参照として組み込まれる。

【0018】他のカソード活物質としては、二酸化マンガン、酸化コバルトリチウム、酸化ニッケルリチウム、酸化バナジウム銅、二硫化チタン、酸化銅、硫化銅、硫化鉄、二硫化鉄およびフッ化炭素、並びに上記物質の混合物が挙げられる。好ましくはカソードは約80～99重量パーセントのカソード活物質から構成される。

【0019】上記のように調製されるカソード活物質はカソード混合物中に約1～5重量パーセント含まれるフッ素ポリマー粉末、特に粉末状ポリテトラフルオロエチレンまたは粉末状ポリビニリデンフルオライドなどのバインダー材料と混合されている。さらに、約10重量パーセントまでの導電性希釈材がカソード混合物に添加されて、導電性を改良してもよい。この目的に好適な材料は、アセチレンブラック、カーボンブラックおよび/またはグラファイト、または金属粉末、例えは粉末状のニッケル、アルミニウム、チタンおよびステンレス鋼などが挙げられる。好ましくはカソード活物質は、約3重量50 パーセントの粉末状フッ素ポリマーバインダー、約3重

量パーセントの導電性希釈材および約9.4重量パーセントのカソード活物質を含んでいる。カソード活混合物は1枚以上のプレート状になっていて、アノード材料からなる少なくとも1枚のプレートと機能的に関連付けられているか、または長尺状になっていて、アノード材料からなる対応する長尺状のものと巻回して「ゼリーロール」と同様の構造体に形成されている。

【0020】内部の短絡状態を回避するためにカソードは好適なセパレーター材料によってIA、IIAまたはIIIB族のアノード材料から分離されている。セパレーターは電気的絶縁材料からなり、このセパレーター材料もまた、アノードおよびカソード活物質と化学的に不活性であり、電解液に不活性で不溶である。さらにこのセパレーター材料は、電池の電気化学反応の際に、電解液の流通を可能にするのに十分な多孔度を有している。例示されるセパレーター材料としては、ポリオレフィン繊維またはフッ素ポリマー繊維、例えばポリビニリデンフルオライド、ポリエチレンテトラフルオロエチレンおよびポリエチレンクロロトリフルオロエチレンの織物および不織布を、ポリオレフィンもしくはフッ素ポリマーの微孔性フィルムに積層または重ね合わせたものが挙げられる。好適な微孔性フィルムとしては、商品名ZITEX（ケミプラスト インコーポレイテッド）として市販されているポリテトラフルオロエチレン膜、商品名CELGARD（セラニースプラスチック カンパニー インコーポレイテッド）として市販されているポリプロピレン膜および商品名DEXIGLAS（C. H. Dexter, Div., Dexter Corp.）として市販されている膜が挙げられる。またセパレーターは、不織ガラス、ガラス繊維材料およびセラミック材料から構成されていてもよい。

【0021】セパレーターの形態は一般的にシートであり、アノード電極とカソード電極との間に、その間の物理的接触を回避するように配置されている。アノードは蛇のような構造体に折り畳まれ、多数のカソードプレートがアノードの折り畳みの間に配置されて、電池ケース内に受け入れられるか、または電極コンビネーションが巻回されて円筒形の「ゼリーロール」構造体に形成される。

【0022】さらに、本発明の電気化学電池は、アノードおよびカソード電極と機能的に関連付けられる非水性イオン導電性電解液を含んでいる。この電解液は電池の電気化学反応の際に、アノードおよびカソードの間のイオン移動のための媒体としての役割を果たす。本発明に好適な非水性溶媒はイオン伝導に不可欠な物性（低粘度、低表面張力および潤滑性）を示すように選択される。好適な非水性溶媒は、非水性溶媒に溶解された無機塩から構成され、さらに好ましくは、低粘度溶媒、例えば有機のエステル、エーテルおよびジアルキルカーボネートおよびこの混合物、並びに高誘電率溶媒、例えば環状カーボネート、環状エステル、環状アミドおよびこの

混合物からなる非プロトン有機溶媒（*aprotic organic solvent*）の混合物に溶解されたアルカリ金属塩から構成される。低粘度溶媒としては、テトラヒドロフラン（THF）、ジイソプロピルエーテル、メチルアセテート（MA）、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、1、2-ジメトキシエタン（DME）1、2-ジエトキシエタン（DEE）、1-エトキシ、2-メトキシエタン（EME）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）およびエチルプロピルカーボネート（EPC）、並びに上記物質の混合物が挙げられる。高誘電率溶媒としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 γ -ブチロラクトン（GBL）およびN-メチル-ピロリジノン（NMP）、並びに上記物質の混合物が挙げられる。

【0023】好適な電解液は無機のアルカリ金属塩からなり、アノードがリチウムからなる場合、電解液のアルカリ金属塩はリチウムを基本とする塩である。アノードからカソードへのアルカリ金属イオンの輸送のための媒体として有用な公知のリチウム塩としては、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiClO₄、LiAlCl₄、LiGaCl₄、LiC₆(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂CF₃)₂、LiSCN、LiO₃SCF₂CF₃、LiC₆F₅SO₃、LiO₂CF₃、Li₂SO₃F、LiB(C₆H₅)₄およびLiCF₃SO₃、並びに上記物質の混合物が挙げられる。好適な塩濃度は一般に約0.8～1.5モルの範囲であり、リチウム/遷移金属酸化物電気化学電池に好適な電解液は、PCとDMEの体積比50:50混合物に溶解したLiAsF₆またはLiPF₆を含んでいる。

【0024】本発明によると、少なくとも1種類の有機ホスホネート添加剤が先に記載したアルカリ金属電気化学電池の電解液の共同溶媒として用意される。このホスホネート添加剤は、好ましくは一般式(R¹O)P(=O)(OR²)(R³)を有するアルキルホスホネート化合物（*alkyl phosphonate compound*）である。ここで、R¹、R²およびR³は同種または異種であり、それらは水素原子、または1～13個の炭素原子を含む飽和または不飽和の有機原子団であってもよい。ジメチルホスホネート、ジエチルホスホネート、ジプロピルホスホネート、ジブチルホスホネート、ジフェニルホスホネート、ジベンジルホスホネート、ジメチルメチルホスホネート、ジエチルメチルホスホネート、ジブチルメチルホスホネート、ジブチルメチルホスホネート、ジフェニルメチルホスホネート、ジベンジルメチルホスホネート

ト、ジメチルベンジルホスホネート、エチルメチルホスホネート、ジメチルジフェニルメチルホスホネートおよび亜リン酸(phosphorous acid)またはホスフィン酸(phosphonic acid)、並びに上記物質の混合物が電解液の添加剤として使用される場合に、最大の効果が見出される。

【0025】上記の化合物は本発明に有用な化合物の例として示しただけであり、これらに限定されるわけではない。当業者であれば、先に示した一般式の範囲から導き出されるホスホネート化合物を容易に認識することができ、これを本発明の電圧遅延を減少させるための電解液の添加剤として使用できると考えられる。

【0026】特定の機構に束縛することを意図しないが、 $-OP(=O)(R)O$ —官能基中の $P=O$ 結合の存在に起因して R^1 基および R^2 基の少なくとも一方と酸素との間の結合が切断されて、ホスホネート中間体が他の電解液の溶媒または溶質と効率的に競合して、リチウムと反応し、アノードの表面におけるホスホネート還元生成物であるホスホネート塩、すなわちリチウムホスホネートまたはリチウム塩を生成する。生じる塩は酸化リチウムよりも導電性があり、有機ホスホネート添加剤がないアノード上に形成し得る。結果として、アノード表面保護層の化学組成および形態は電池の放電特性にとって有利に変化するものと考えられる。

【0027】本発明において、アノードはリチウム金属であり、カソードは好ましくは遷移金属酸化物の $AgV_2O_{5.5}$ (SVO)である。好ましい電解液は少なくとも1種類の上記低粘度溶媒と少なくとも1種類の上記高誘電率溶媒とからなる非プロトン性溶媒混合物に溶解された $1.0M$ ~ $1.2M$ の $LiAsF_6$ である。好適な非プロトン性溶媒混合物は、プロピレンカーボネートおよびジメトキシエタンの体積比50対50混合物からなる。本発明の上記ホスホネート添加剤の濃度は、好ましくは約 $0.001M$ ~約 $0.20M$ の範囲にある。パルス放電しているアルカリ金属電池における電圧遅延を減少することに関する上記添加剤の有利な効果は、室温並びに約 $37^\circ C$ の何れにおいても達成される。このため、本発明の新規な電解液は、心臓細動除去器のような体内埋め込み型医療装置に組み込まれるアルカリ金属/遷移金属酸化物電池を活性化し、高電流パルス放電状態での電圧遅延を最小化または削除することができるので有用な電池を作る。

【0028】当業者に周知のように、体内埋め込み型心臓細動除去器は、例えば心臓の感知やペース機能などの機能を実行する回路によって与えられる一般的に中間比率での定抵抗負荷構成要素のための電源を必要とする装置である。時々、この心臓細動除去器は比較的高率のパルス放電負荷構成要素を必要とする。これは、例えば放置しておくと致命的になり得るような不整脈博、不規則な心鼓動を治療するために心臓に電気的ショックを与える。

る目的で細動除去器中の容量充電中に起こる。電流パルス中の電圧遅延の減少および削除は、適切な装置操作および装置寿命の延長にとって重要である。

【0029】ここに記載される電池のアッセンブリーは、好ましくは巻回型電池の形態にある。すなわち、作製されたカソード、アノードおよびセパレーターは「ゼリーロール」の配置または「巻回型電池スタック」に巻回され、アノードはロールの外側に配置されて、ケースが負極の構造となるように電池ケースに電気的に接触させる。好適な上部および下部の絶縁体を使用して、この巻回電池スタックは好適な寸法の金属製ケースに挿入される。この金属製ケースはステンレス鋼、軟鋼、ニッケルメッキ軟鋼、チタン、タンタルまたはアルミニウムなどの材料から構成される。ただし、この金属材料は電池の構成要素と化学変化を起こさない限り、これらに限定されるわけではない。

【0030】電池のヘッダーはガラス-金属シール/端子ピンフィードスルーを収容するための第1の孔と電解液を充填するための第2の孔とを備えた金属製のディスクからなる。使用されるガラスは、例えば 50 重量%までのシリコンを含む耐腐食性のものから構成される。このようなものとしては、例えばCABAL 12、TA 23、FUSITE 425、またはFUSITE 435などが挙げられる。正極端子のピンフィートスルーは好ましくはチタンからなるが、モリブデン、アルミニウム、ニッケル合金またはステンレス鋼であってもよい。電池ヘッダーは電気化学電池の他の構成要素と化学変化を起こさない元素から構成され、耐腐食性になっている。カソードリードはガラス-金属シールにおいて正極端子ピンと溶接され、ヘッダーは電極スタックを含むケースに溶接される。電池はその後、上記の少なくとも1種類のホスホネート添加剤を含む電解液で充填され、充填孔にステンレス鋼製ボルトを精密溶接するなどして密閉シールされる。

【0031】上記のアッセンブリーは本発明の実施例としての電池の好ましい構成であるケースが負極の電池を記載している。当業者に周知のように、本発明の実施例としての電気化学系はケースが正極の電池に作製されてよい。

【0032】次の実施例は、本発明の電気化学電池の製法および使用を記載し、本発明を実施するに当たって発明者が最良実施形態と考えるものを示すが、これに限定されるわけではない。

【0033】

【発明の実施の形態】実施例 I

リチウムアノード材料はニッケル集電器スクリーンにプレスして、酸化バナジウム銀カソード材料はチタン集電器スクリーンにプレスした。2層の微孔性膜であるプロピレンセパレーターをアノードとカソードとの間にサンドイッチしたプリズマティック型電池スタックアッセン

ブリーの配置で作製した。次にこの電極アッセンブリーは、ケースが負極の構造のステンレス鋼製ケースに密閉シールした。PCとDMEの体積比50対50の混合物からなり有機ホスホネート添加剤を含まない1.0MのLiAsF₆の標準型電解液で3つの電池を活性化した(グループ1)。グループ1の電池を活性化するのに使*

表1

電池構成

グループ	[LiAsF ₆]	PC : DME	[DMMP]
1	1.0M	50 : 50	0.00M
2	1.0M	50 : 50	0.005M
3	1.0M	50 : 50	0.01M
4	1.0M	50 : 50	0.05M
5	1.0M	50 : 50	0.10M
6	1.0M	50 : 50	0.20M

【0035】2.49kΩの定抵抗負荷を最初のプレ放電バーニング期間中にすべての18個の電池に対して17時間適用した。このプレ放電期間はバーンインと呼ばれ、電池の理論容量の約1%を失う。バーンインに引き続いて、電池に対して各パルス間に15秒の休止をもたせた4個の10秒パルス(23.2mA/cm²)から※

表2

アクセプタンスパルストレイン電圧(平均)

グループ	P _{pre1}	V-Delay	P1min	P4min
1	3.261	0.388	2.145	2.508
2	3.262	0.254	2.331	2.534
3	3.264	0.277	2.316	2.539
4	3.268	0.274	2.312	2.529
5	3.271	0.273	2.306	2.520
6	3.271	0.250	2.340	2.529

【0037】表2のデータは、ホスホネート添加剤がパルス放電している電気化学電池における電圧遅延に関して有利な効果を有することを明らかに示している。すべてのグループの電池は、同様のプレパルスボテンシャルを有しており、すべての電池はアクセプタンスパルステスト中に少なくとも電圧遅延を示している。電圧遅延は、パルス1の末端ボテンシャルからパルス1の最小ボテンシャルを引くことによって計算される。アクセプタンスパルステスト中においては、DMMPの濃度が大きくなればなるほど、電圧遅延は小さくなる傾向がある。しかしながら、それぞれのパルストレインにとってパルス1最小ボテンシャルおよびパルス4最小ボテンシャルは、それぞれ0.20Mおよび0.01MのDMMP濃

*用した同一の電解液に、さらにジメチルメチルホスホネート(DMMP)を0.005M、0.01M、0.05M、0.10M、または0.20M含む電解液でさらに15個の電池(グループ毎に3つの電池)を活性化した。表1に示す。

【0034】

※なるアクセプタンスパルステストを実施した。これらのパルストレインのためのアクセプタンスパルステスト中のプレパルスボテンシャル、電圧遅延およびパルス最小ボテンシャルの平均放電指數を表2にまとめる。

【0036】

度で最大の平均電圧を示した。約0.20Mより大きなDMMP濃度では、パルス最小ボテンシャルは減少して、結果としてアクセプタンスパルステスト中のDMMP濃度を増加することになる。

【0038】アクセプタンスパルステストに引き続き、すべての電池は9.53kΩの負荷で39日毎に繰り返してパルストレインで放電させた。パルストレインは4個の23.2mA/cm²の10秒パルスを各パルス間に15秒の休止をもたせたものである。パルストレイン1~6に対するプレパルスボテンシャル、電圧遅延およびパルス最小ボテンシャルの平均放電指數をそれぞれ表3~8にまとめる。

【0039】

表3

パルストレイン1電圧(平均)

グループ	[DMMP]	P _{pre1}	V-Delay	P1min	P4min
1	0.00M	3.227	0.000	2.638	2.513
2	0.005M	3.223	0.000	2.649	2.531
3	0.01M	3.223	0.000	2.654	2.540
4	0.05M	3.224	0.000	2.636	2.533

5	0. 10M	3. 224	0. 000	2. 637	2. 526
6	0. 20M	3. 240	0. 000	2. 627	2. 515

【0040】

表4

パルストレイン2電圧 (平均)

グループ	[DMMP]	P _{prel}	V-Delay	P _{1min}	P _{4min}
1	0. 00M	3. 172	0. 000	2. 578	2. 412
2	0. 005M	3. 166	0. 000	2. 591	2. 432
3	0. 01M	3. 165	0. 000	2. 589	2. 435
4	0. 05M	3. 162	0. 000	2. 553	2. 410
5	0. 10M	3. 161	0. 000	2. 537	2. 395
6	0. 20M	3. 161	0. 000	2. 517	2. 378

【0041】

表5

パルストレイン3電圧 (平均)

グループ	[DMMP]	P _{prel}	V-Delay	P _{1min}	P _{4min}
1	0. 00M	2. 882	0. 000	2. 358	2. 244
2	0. 005M	2. 876	0. 001	2. 375	2. 265
3	0. 01M	2. 875	0. 000	2. 375	2. 271
4	0. 05M	2. 875	0. 000	2. 365	2. 265
5	0. 10M	2. 871	0. 000	2. 355	2. 258
6	0. 20M	2. 876	0. 000	2. 339	2. 249

【0042】

表6

パルストレイン4電圧 (平均)

グループ	[DMMP]	P _{prel}	V-Delay	P _{1min}	P _{4min}
1	0. 00M	2. 598	0. 058	2. 073	2. 113
2	0. 005M	2. 593	0. 063	2. 082	2. 131
3	0. 01M	2. 593	0. 070	2. 081	2. 141
4	0. 05M	2. 594	0. 076	2. 084	2. 144
5	0. 10M	2. 590	0. 098	2. 064	2. 138
6	0. 20M	2. 597	0. 123	2. 031	2. 122

【0043】

表7

パルストレイン5電圧 (平均)

グループ	[DMMP]	P _{prel}	V-Delay	P _{1min}	P _{4min}
1	0. 00M	2. 533	0. 125	1. 621	1. 770
2	0. 005M	2. 532	0. 161	1. 637	1. 835
3	0. 01M	2. 529	0. 160	1. 652	1. 847
4	0. 05M	2. 529	0. 207	1. 644	1. 874
5	0. 10M	2. 527	0. 234	1. 624	1. 865
6	0. 20M	2. 528	0. 217	1. 650	1. 870

【0044】

表8

パルストレイン6電圧 (平均)

グループ	[DMMP]	P _{prel}	V-Delay	P _{1min}	P _{4min}
1	0. 00M	2. 488	0. 000	1. 715	1. 576
2	0. 005M	2. 485	0. 000	1. 811	1. 692
3	0. 01M	2. 484	0. 000	1. 786	1. 678
4	0. 05M	2. 487	0. 002	1. 782	1. 722

5	0. 10M	2. 478	0. 000	1. 747	1. 665
6	0. 20M	2. 482	0. 003	1. 734	1. 669

【0045】パルス放電テスト中すべての電池は、同様のプレパルスポテンシャルを有しており、パルストレイン1～3では何れの電池も電圧遅延を示さなかった。比較的低いDMM P濃度を有するグループ2～4の電池は、コントロール電池と比較して同様またはよりも高いパルス最小電圧を示した。グループ5および6の電池は、より大きなDMM P濃度を有しているが、コントロール電池と比較して同様またはそれより低いパルス最小ポテンシャルを示していた。

【0046】パルストレイン4および5では、すべての電池は電圧遅延を示した。DMM P添加剤を有する電池はコントロール電池よりも大きな電圧遅延を示した。DMM P濃度が大きくなればなるほど、電圧遅延が大きくなる傾向にある。しかしながら、パルストレイン4ではDMM P添加剤を含むすべての電池はコントロール電池よりも高いパルス4最小ポテンシャルを示した。さらに、パルストレイン5では、DMM P添加剤を含むすべての電池はコントロール電池よりも高いパルス1最小ポテンシャルおよびパルス4最小ポテンシャルを示した。

【0047】パルストレイン6では、すべての電池は電圧遅延を示さなかった。また、DMM P添加剤を有するすべての電池はコントロール電池よりも大きなパルス最小ポテンシャルを示した。

表9

アクセプタンスパルスストレイン電圧(平均)

グループ	[DBPI]	P _{prel}	V-Delay	P _{1min}	P _{4min}
1	0. 00M	3. 245	0. 225	2. 335	2. 490
2	0. 005M	3. 270	0. 078	2. 484	2. 506
3	0. 01M	3. 270	0. 040	2. 516	2. 503
4	0. 05M	3. 270	0. 016	2. 455	2. 403
5	0. 10M	3. 267	0. 071	2. 377	2. 365
6	0. 20M	3. 273	0. 043	2. 385	2. 355

【0051】DBPI添加剤を含むすべての電池は、アクセプタンスパルステスト中にコントロール電池よりも小さな電圧遅延および大きなパルス1最小ポテンシャルを示した。また、グループ2およびグループ3の電池は、コントロール電池よりもわずかに大きなパルス4最小ポテンシャルを示した。しかしながら、より大きなDBPI濃度を有する電池では、パルス4最小ポテンシャルはコントロール電池よりも低くなつた。

【0052】アクセプタンスパルステストに引き続い

表10

パルストレイン1電圧(平均)

グループ	[DBPI]	P _{prel}	V-Delay	P _{1min}	P _{4min}
1	0. 00M	3. 215	0. 000	2. 600	2. 477
2	0. 005M	3. 222	0. 000	2. 579	2. 472
3	0. 01M	3. 222	0. 000	2. 579	2. 471
4	0. 05M	3. 229	0. 000	2. 506	2. 384

*【0048】実施例II

アルキルホスホネート添加剤を使用した点を除いて、実施例1の記載と同様の方法で18個の電池を作製した。

特にPCとDMEの体積比50対50混合物から成る有機ホスホネート添加剤を含まない1. 0MのLiAsF₆の標準型電解液で3個の電池を活性化した(グループ1)。グループ1の電池を活性化するのに使用したのと

同一の電解液に、さらにジベンジルホスホネート即ちジベンジルホスファイト(DBPI)を0. 005M、0. 01M、0. 05M、0. 10M、または0. 20M含む電解液で15個の電池を活性化した(各グループ3個)。

【0049】実施例Iで放電させた電池と同様に、2. 49kΩの定抵抗負荷を最初のプレ放電バーンイン期間中に17時間にわたってすべての電池に対して実施した。バーンインに引き続いて、電池に対して、各パルス間に15秒の休止をもたせた4個の10秒パルス(2

20 3. 2mA/cm²)からなるアクセプタンスパルステストを実施した。これらのパルストレインに対するアクセプタンスパルステスト中のプレパルスポテンシャル、電圧遅延およびパルス最小ポテンシャルの平均放電指数を表9にまとめる。

【0050】

て、すべての電池を39日毎にパルストレインを繰り返して9. 53kΩの負荷で放電された。このパルストレインは各パルス間に15秒の休止をもたせた4個の2

3. 2mA/cm²の10秒パルスから構成される。パルストレイン1～5のプレパルスポテンシャル、電圧遅延およびパルス最小ポテンシャルの平均放電指数をそれぞれ表10～14にまとめる。

【0053】

5	0. 10M	3. 227	0. 000	2. 487	2. 348
6	0. 20M	3. 236	0. 001	2. 493	2. 357

【0054】

表11
パルストレイン2電圧 (平均)

グループ	[DBPI]	P _{prel}	V-Delay	P _{1min}	P _{4min}
1	0. 00M	3. 161	0. 000	2. 529	2. 389
2	0. 005M	3. 164	0. 000	2. 486	2. 359
3	0. 01M	3. 162	0. 000	2. 487	2. 361
4	0. 05M	3. 156	0. 000	2. 426	2. 297
5	0. 10M	3. 141	0. 000	2. 390	2. 265
6	0. 20M	3. 127	0. 000	2. 377	2. 259

【0055】

表12
パルストレイン3電圧 (平均)

グループ	[DBPI]	P _{prel}	V-Delay	P _{1min}	P _{4min}
1	0. 00M	2. 874	0. 000	2. 454	2. 267
2	0. 005M	2. 884	0. 000	2. 337	2. 250
3	0. 01M	2. 882	0. 001	2. 334	2. 242
4	0. 05M	2. 874	0. 000	2. 282	2. 201
5	0. 10M	2. 857	0. 001	2. 238	2. 162
6	0. 20M	2. 852	0. 000	2. 196	2. 131

【0056】

表13
パルストレイン4電圧 (平均)

グループ	[DBPI]	P _{prel}	V-Delay	P _{1min}	P _{4min}
1	0. 00M	2. 593	0. 049	2. 112	2. 132
2	0. 005M	2. 599	0. 000	2. 183	2. 118
3	0. 01M	2. 595	0. 001	2. 176	2. 108
4	0. 05M	2. 592	0. 000	2. 137	2. 034
5	0. 10M	2. 588	0. 001	2. 092	1. 988
6	0. 20M	2. 571	0. 000	2. 032	1. 937

【0057】

表14
パルストレイン4電圧 (平均)

グループ	[DBPI]	P _{prel}	V-Delay	P _{1min}	P _{4min}
1	0. 00M	2. 532	0. 079	1. 826	1. 912
2	0. 005M	2. 535	0. 004	1. 988	1. 975
3	0. 01M	2. 533	0. 001	2. 070	2. 017
4	0. 05M	2. 533	0. 002	2. 033	1. 962
5	0. 10M	2. 536	0. 000	1. 971	1. 894
6	0. 20M	2. 529	0. 002	1. 925	1. 836

【0058】パルストレイン1～3では、何れの電池でも電圧遅延は観測されなかった。グループ1のコントロール電池はすべてのグループの電池の中で最大のパルス最小ポテンシャルを示した。DBPI濃度が高くなればなるほど、種々の電池グループのパルス最小ポテンシャルが低くなる傾向がある。

【0059】パルストレイン4および5では、グループ1のコントロール電池のみが顕著な電圧遅延を示した。

DBPI添加剤を含むすべての電池は電圧遅延を示さなかった。DBPIが低濃度のグループ2～4の電池は、グループ1の電池よりも常に大きなパルス最小ポテンシャルを示した。DBPIが比較的高濃度のグループ5および6の電池は、パルストレイン4ではグループ1よりもP1最小ポテンシャルおよびP4最小ポテンシャルが低くなったが、それらはパルストレイン5ではグループ1の電池よりも高いP1最小ポテンシャルを示している。

が、P4最小ポテンシャルはグループ1の電池よりも依然として低くなっていた。

【0060】特定の理論に拘束されるわけではないが、ホスホネート添加物濃度がDMM Pの場合約0.20M、DBPIの場合約0.01Mより大きい場合、ホスホネート添加剤および電解液の還元生成物から構成されるアノード表面フィルムの厚さは増加して内部抵抗が増加する結果になるものと考えられる。アルキルホスホネート添加剤は比較的高い粘度定数を有するものと考えられるが、ホスホネート添加剤の濃度が高いと、電解液全体の伝導度は低くなる。したがって、ホスホネート添加剤の濃度の選択は重要であると考えられる。濃度の限界は約0.001M~0.20Mの間である。添加剤濃度が約0.001Mより低い場合には、アルキルホスホネートの有利な効果は現れない。一方、添加剤濃度が約0.20Mより大きい場合には、アノード表面フィルムがより厚く形成され、しかも電解液の導電性がより低くなるため、電池の内部抵抗がより高くなるという不利益な効果によって添加剤の有利な効果は取り消される。

10

【0061】即ち、電圧遅延の発現はアノード表面の不導体化層の形成に起因するものであり、この不導体化層はアノード材料または電解液の何れよりもイオン導電性が低い。本発明のアルキルホスホネート添加剤または亜リン酸が存在する場合、このアノードの不導体層は有機ホスホネート添加剤の恩恵を受けずに形成された不導体層よりもよりイオン導電的になるように化学的に改良される。-OP(=O)(R)O-官能基の存在に起因して、本発明のホスホネート添加剤のOR¹およびR²結合の少なくとも一方の還元分裂は、アノード表面にホスホネート還元生成物であるリチウムホスホネートまたはリチウム塩を生成し得る。この表面フィルムは添加剤がない場合に形成されたフィルムよりイオン導電性があり、それは電池特性の向上、特にパルス放電中の電池特性の向上につながる。結果として、本発明のホスホネート添加剤が溶解された非水性有機溶媒で活性化されたアルカリ金属/遷移金属酸化物カップルがパルス放電適用を受けた場合、電圧遅延が減少することとなる。